I. Ueber aromatische Guanamine.

II. Ueber die Einwirkung

von

o-Aldehydsäuren

auf

m- und p-Phenylendiamin.

Von

Dr Leon Elżanowski

I. Ueber aromatische Guanamine.
II. Ueber die Einwirkung
von
o-Aldehydsäuren
auf
m- und p-Phenylendiamin.

Inaugural-Dissertation,
der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Freiburg in der Schweiz
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Leon Elżanowski
aus Warschau (Königr. Polen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.
—
1898

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0053

DROGIEJ NARZECZONEJ

I. THEIL.

Ueber aromatische Guanamine.

EINLEITUNG.

Wir verdanken einer glänzenden Experimentaluntersuchung M. Nencki's [1]) die Kentniss der Thatsache, dass die fettsauren Guanidinsalze, auf höhere Temperatur gebracht, Ammoniak abspalten und eine neue Klasse von Basen liefern, welche von ihrem Entdecker Guanamine genannt worden sind.

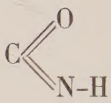
Die Reaction verläuft z. B. für das Guanidinacetat im Sinne der Gleichung:

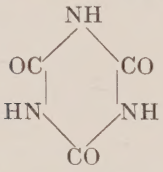
$$3(CN_3H_5C_2H_4O_2) = C_4N_5H_7 + 2(C_2H_4O_2.NH_3) + CO_2 + 2NH_3.$$

Die nahen Beziehungen des Guanidins zum Harnstoff einerseits, wie anderseits das constante Auftreten der Cyanursäure als Endproduct bei der Oxydation der Guanamine führen zu der Annahme, dass die Guanamine Derivate der Cyanursäure sind.

---

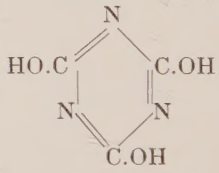
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 7, 775 u. 1584, 9, 228-250.

Die Cyansäure kann als Carbimid,  , oder als Nitril der Kohlensäure, , bei der Polymerisation theoretisch zu zwei desmotropen Formeln der Cyanursäure führen:



Isocyanursäure

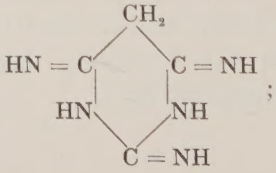
und



normale Cyanursäure.

Der leichte Zerfall der Cyanursäure in Kohlendioxyd und Ammoniak, ihr Uebergang in Formamid durch nascirenden Wasserstoff, die Bildung von Carbimidäthern durch Destillation von alkylschwefelsauren Alkalisalzen mit Kaliumcyanat, endlich der Uebergang von Trimethylmelamin in Trimethylammelin, welcher nur bei Zugrundelegung der Isoformel der Cyanursäure verständlich ist, veranlasst Nencki [1]), die Cyan-respective Cyanursäure und ihre Derivate als Carbimid-Abkömmlinge zu betrachten.

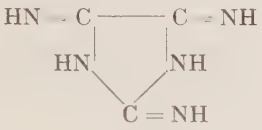
Das Acetoguanamin besitzt nach Nencki's Anschauung folgende Structurformel:



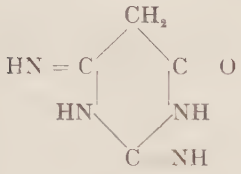
;

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 1008 u. 1552.

das Formoguanamin aber folgende:

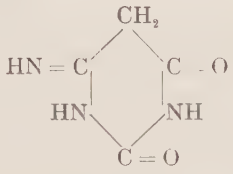


Den Sauerstoff an Stelle der Imidgruppen enthaltenden Derivaten des Acetoguanamins giebt er die Structurformeln:



Guanid.

und



Guanamid.

Die Entstehung dieser Derivate aus Acetoguanamin erklärt Nencki durch Aufnahme eines resp. zweier Molecüle Wasser unter Abspaltung eines resp. zweier Ammoniakmolecüle.

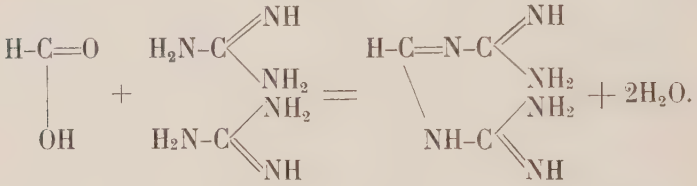
Eine Erklärung für den Bildungsprocess der Guanamine hat zuerst Weith [1]) gegeben; seine Annahme wurde von Nencki [2]) adoptirt. Dieselbe stützt sich auf eine vermuthete Analogie in der Einwirkung von Guanidin und von primären Aminen auf Fettsäuren. Ebenso wie primäre Amine auf Fettsäuren unter Amidinbildung reagiren, z. B.:

---

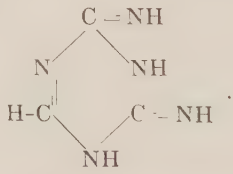
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 458.

[2]) Ebenda S. 1013.

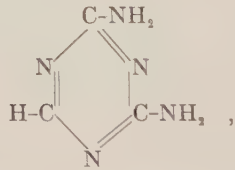
wirkt, nach Weith, auch Guanidin auf Ameisensäure unter Bildung eines intermediären Körpers — eines Methenyldiguanylamidins.



Dieses Product geht unter Ammoniakabspaltung in Formoguanamin über:



Eine von Claus [1]) aufgestellte Erklärung für die Entstehung der Guanamine führt zu einer Guanaminformel,



welche als desmotrope Form derjenigen Weith's angesehen werden kann.

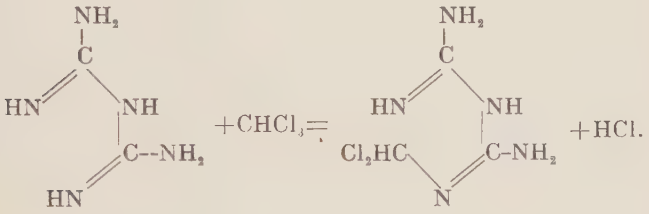
---

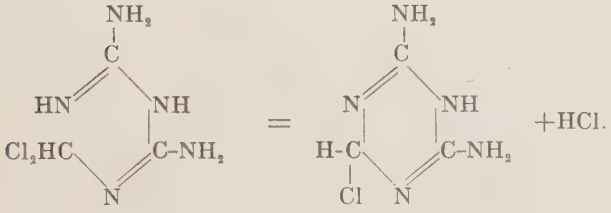
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 722.

Bamberger und Dieckmann [1]) gaben eine neue Erklärung für den Bildungsvorgang der Guanamine auf Grund ihrer neuen synthetischen Darstellungen des Formoguanamins aus Biguanid und Chloroform bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, oder auch aus ameisensauren Biguanid durch Erhitzen. Das aus Biguanid, Chloroform und Kaliumhydroxyd erhaltene Formoguanamin entsteht gemäss der Bruttogleichung :

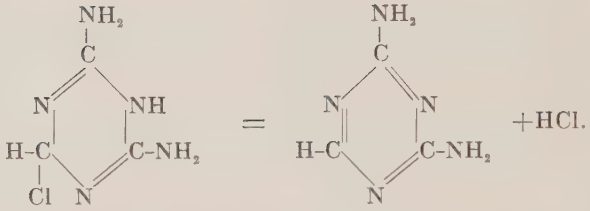
$$C_2H_7N_5 + CHCl_3 = C_3N_5H_5 + 3HCl$$

im Sinne folgender Schemata :

1. 

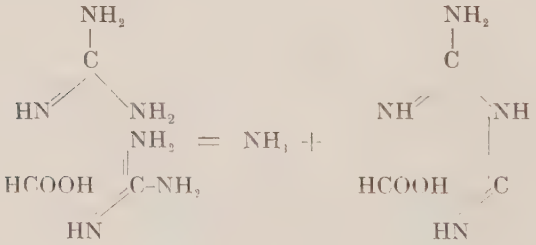
2. 

[1]) Ber d. D. chem. Ges. 25, 534.

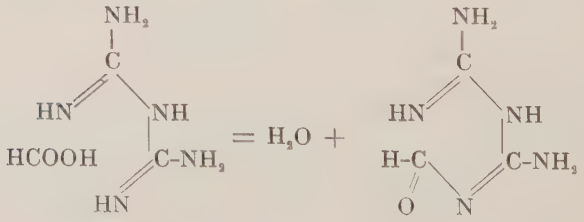
3. 

Die Entstehung des Formoguanamins aus ameisensaurem Guanidin erklären Bamberger und Dieckmann durch die Annahme dreier Hauptphasen:

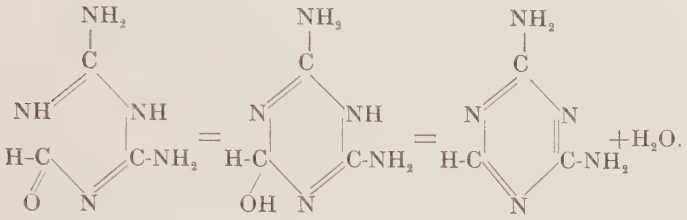
I. Ameisensaures Guanidin condensirt sich beim Erwärmen unter Ammoniakabspaltung zu ameisensaurem Biguanid:



II. Die Base wird acylirt, d. h. ameisensaures Biguanid geht bei 200° in Formylbiguanid über:



III. Bildung des Cyanurringes und Umwandlung des gemischten Systems in ein centrisches:



Bei den mineralsauren Guanidinsalzen konnten Bamberger und Dieckmann eine Biguanidcondensation nachweisen; im vorliegenden Falle aber waren die Versuche, die Reaction bei der ersten Phase, d. i. bei der Bildung des Biguanidsalzes, festzuhalten, vergeblich, weshalb anzunehmen ist, dass das zuerst gebildete ameisensaure Biguanid sofort eine weitere Umsetzung in Formylbiguanid und Guanamin erfährt.

Im Lichte von Nencki's Theorie erscheinen die Guanamine als Tricarbodiimidderivate, während der Bamberger-Dieckman'schen und Claus'schen Anschauung nach die Guanamine Derivate des Cyanurtriamins sind.

Die bis jetzt ausgeführten Versuche über die Constitution der Guanamine führten nicht zu Resultaten, die mit Sicherheit auf die eine oder die andere Formulierung der Guanamine hinweisen, denn die mittelst Kaliumhydroxyd oder Schwefelsäure von Nencki erhaltenen Spaltungsproducte der Guanamine lassen sich ebenso gut von der einen, wie auch von der anderen Formel ableiten.

Aromatische Guanamine waren bisher nicht bekannt.

Es war insofern nicht ganz uninteressant, die Darstellung dieser aromatischen Basen zu versuchen, als ihre Entstehung nach der Formel von Nencki nicht sehr wahrscheinlich, dagegen nach der Constitutionsanschauung von Bamberger und Dieckmann durchaus zu erwarten war.

Indem es nach vielen Bemühungen gelang, aromatische Guanamine zu erhalten, wurde für die Bamberger-Dieckmann'sche Formel zwar kein absolut sicherer Beweis, doch immerhin eine neue, starke Stütze geliefert.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. von Meyer habe ich die Darstellung aromatischer Guanamine und ihr näheres Studium unternommen.

EXPERIMENTELLER THEIL.

Condensation von Guanidincarbonat mit Benzoësäure.

Benzoguanamin.

Es wurden 50 g Guanidincarbonat mit der bimolekularen Menge Benzoësäure neutralisirt und bis zur Trockene eingedampft. Das entstandene benzoësaure Guanidin krystallisirt aus Wasser in schönen, langen, weissen Nadeln vom Smp. 220°.

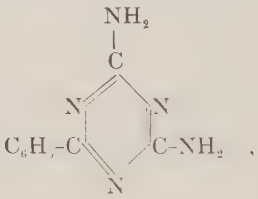
Zur weiteren Verarbeitung wurde das Guanidinsalz in einer Platinschale bei 250° bis 260° der trockenen Destillation unterworfen, wobei es zu einer klaren Flüssigkeit schmolz, aus welcher Ammoniak neben Kohlendioxyd, Benzoësäure und Benzonitril entwichen. Nach längerem Erhitzen trübt sich die siedende Flüssigkeit, und erst, wenn sie zu einem dicken Brei erstarrt, lässt man sie erkalten. Die kalte, grau gefärbte Schmelze wird möglichst gut pulverisirt und am Rückflusskühler mit etwa $^1/_2$Ltr. Aether ausgezogen, wobei ein Theil der Gesammtmasse in Lösung geht, der nach dem Verdunsten des Aethers als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Dieselbe enthält neben der gesuchten Guanaminbase noch etwas Benzamid.

Um das Benzamid zu entfernen, wird das rohe Benzoguanamin in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, mit Natriumcarbonat ausgefällt und der abfiltrirte Niederschlag in heissem absoluten Alkohol gelöst, aus dem er sich nach dem Erkalten und mehr-

stündigem Stehen als weisser, amorpher Körper vom Smp. 225° abscheidet.

Das so erhaltene Benzoguanamin löst sich leicht in verdünnten Säuren, schwer, und zwar unter Ammoniakabspaltung in concentrirter Kalilauge, nicht aber in Ammoniak- und Natriumcarbonatlösung. Es verhält sich also wie eine Base.

Die Elementaranalyse dieses Körpers führte zu den folgenden Zahlen, welche der Zusammensetzung des erwarteten Benzoguanamins,



entsprechen

I. 0,1576 g Substanz gaben:
0,3358 g Kohlendioxyd,
0,0739 g Wasser.

II. 0,0754 g Substanz gaben:
24,4 ccm Stickstoff bei 15°C. und 752 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_9N_5$.	Gefunden. I.	II.
C 57,75%	C 57,8	—
H 4,81 »	H 5,1	—
N 37,43 »	N —	37,4

Die Reaction bei der Bildung des Guanamins verläuft im Sinne der Gleichung:

$$3(C_6H_5COOH.CN_3H_5) = \begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \diagdown C_3N_3 + 2C_6H_5COOH + CO_2 + 4NH_3.$$

Die Ausbeute an reiner Base ist stets sehr klein. Bei Anwendung von 50 g Guanidincarbonat und 70 g Benzoësäure erhielt ich immer nur 6–9 g reines Benzoguanamin, während der Hauptbestandtheil der Schmelze ein wahrscheinlich durch Ammelid verunreinigtes Ammelin ist.

Allem Anscheine nach sind die letzteren Verbindungen Produkte einer Zersetzung, welche das Benzoguanamin bei der Temperatur 250°–260° erleidet.

Benzoguanid (?)

Der in Aether unlösliche Rückstand von der Darstellung des Benzoguanamins wurde mit verdünntem Alkohol am Rückflusskühler erwärmt. Die heisse, filtrirte, alkoholische Lösung schied beim Erkalten einen weissen Körper ab, der zur Reinigung noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Smp. dieses Körpers liegt über 300°.

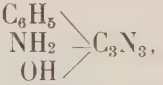
Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,0827 g Substanz lieferten
0,1688 g Kohlendioxyd,
0,0346 g Wasser.

II. 0,0776 g Substanz gaben
19,6 ccm Stickstoff bei 10° C. und 745 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_4O$:	Gefunden: I.	II.
C 57,44%	C 55,5 %	—
H 4,25 »	H 4,59 »	—
N 29,78 »	N —	29,51

Wie man sieht, nähern sich die gefundenen Werthe den für Benzoguanid,



berechneten.

Die von einem zweiten Ansatz erhaltene und zuerst mit Aether behandelte Schmelze hinterliess beim Extrahiren mit verdünnten Alkohol kein Benzoguanid, sondern statt dessen wurden noch 1,5 g Benzoguanamin ausgezogen. Es lässt sich daraus schliessen, dass im ersten Falle das Benzoguanamin theilweise in Benzoguanid übergegangen ist, während bei dem zweiten Ansatz die Zersetzung entweder nicht eingetreten oder noch weiter verlaufen ist.

Die mit gleichen Quantitäten des Ausgangsmaterials und unter scheinbar gleichen Bedingungen ausgeführten Condensationen ergaben stets verschiedene bis um 3 g differirende Ausbeuten an Benzoguanamin. Stets konnte man neben dem Benzoguanamin eine Beimischung von Benzamid constatiren und zwar um so mehr, je geringer die Ausbeute an Benzoguanamin sich gestaltet hatte.

Die von der alkoholischen Lösung abfiltrirte unlösliche Masse wurde in verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst, die Lösung filtrirt und mit Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedene amorphe Masse war ein sichtlich verunreinigtes Produkt, dessen Smp. über 300° lag. Die Versuche, dasselbe durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammo-

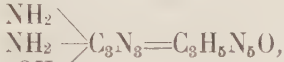
niak zu reinigen, waren vergeblich, wie die Elementaranalyse der gereinigten Verbindung zeigt:

I. 0,0592 g Substanz gaben:
27,8 ccm Stickstoff bei 22° C. und 756 mm.

II. 0,0996 g Substanz gaben:
0,1065 g Kohlendioxyd,
0,0445 g Wasser.

	Gefunden. I.	II.
C	29,1%	—
H	4,9 »	—
N	—	52,7%

Die für Ammelin,



berechneten Werte sind:

C 28,34%
H 3,94 »
N 55,1 »

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass hier ein verunreinigtes Ammelin vorliegt.

Die bei der Bildung der Guanamine stattfindenden Nebenreactionen, z. B. die Bildung der entsprechenden Säureamide einerseits und die Umwandlung in Ammelin und Ammelid anderseits verkleinern die Ausbeute an reinem Guanamin beträchtlich. Selbst unter den relativ günstigsten Bedingungen, welche, wie oben gezeigt wurde, sich nicht sicher angeben lassen, ist die Ausbeute durchaus nicht befriedigend. Um eventuell die Ausbeute zu vergrössern, habe ich versucht, statt der Säuren ihre Anhydride zu verwenden.

Wenn die Erklärung des Reactionsverlaufes nach Bamberger und Dieckmann richtig, ist, war es sehr wohl möglich, dass diese Aenderung sich als vortheilhaft erweisen würde.

25 g Guanidincarbonat und 32 g Benzoësäureanhydrid (1 Mol) wurden in einem Mörser gut miteinander zerrieben und das Gemenge der Destillation unterworfen. Die grösste Ausbeute an reinem Benzoguanamin, die ich bei diesen Versuchen erhielt, betrug 2,8 g auf je 25 g Guanidincarbonat, also nicht mehr als bei Anwendung von Benzoësäure, sondern eher etwas weniger. Dabei konnte ich constatiren, dass das Maximum der Ausbeute erreicht wird, wenn die Destillation nicht hoch über der beginnenden Siedetemperatur des Reactionsgemisches vor sich geht, also z. B. in diesem Falle bei 170°-180°. Arbeitet man hingegen bei der früher angegebenen Temperatur von 250°-260°, so ist die Ausbeute an rohem Benzoguanamin minimal.

Salze des Benzoguanamins.

Platindoppelsalz.

Ein Theil des reinen Benzoguanamins wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt. Das ausgeschiedene Platindoppelsalz wurde aus heissem Wasser in schönen, gelben Nadeln erhalten.

Analyse:

1. 0,2416 g der im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknetem Substanz gaben 0,0571 g Platin.

II. 0,2390 g Substanz gaben
0,2325 g Kohlendioxyd,
0,0689 g Wasser.

III. 0,2902 g Substanz lieferten
43,8 ccm Stickstoff bei 23°C. und 754 mm Druck.

Für

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} C_3N_3 \Big\}_2 PtCl_4 2HCl + 2H_2O$$

berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C 26,4%	C	—	26,48%	—
H 2,7 »	H	—	3,1 »	—
N 17,0 »	N	—	—	16,7%
Pt 23,7 »	Pt	23,65%	—	—

Das Doppelsalz enthält demnach Krystallwasser. Die direkte Bestimmung desselben scheiterte daran, dass das Salz bei der zur seiner völligen Entwässerung erforderlichen Temperatur sich zersetzte.

Bichromat.

Ein anderer Theil des Benzoguanamins wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst; nach Zusatz von Kaliumbichromat schied sich ein orange-rother Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisirte.

Dieses doppelchromsaure Salz zersetzt sich schon beim Erwärmen auf 150°.

0,2050 g Substanz gaben
0,0490 g Chromoxyd.

Die Formel

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\rangle C_3N_3 \Big\}_2 H_2Cr_2O_7 + 2H_2O$$

verlangt:	Gefunden:
16,5% Cr.	16,35% Cr.

Derivate des Benzoguanamins.

Benzoguanid.

In eine Lösung von reinem Benzoguanamin in wenig Eisessig wurde unter gelindem Erwärmen die bimolekulare Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal das Aufhören der Stickstoff- und Stickoxydentwickelung abgewartet wurde. Die klare, heisse Lösung wurde nun mit kaltem Wasser versetzt, wodurch ein Niederschlag abgeschieden wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen, hierauf aus verdünnter Essigsäure und sodann aus verdünntem Alkohol (1 : 2) umkrystallisirt, aus welchem er in schönen, langen weissen Nadeln erhalten wurde. Ihr Smp. liegt über 300°. Dieser Körper löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Sodalösung, verhält sich also wie eine Base und gleichzeitig wie eine Säure.

I. 0,1015 g Substanz gaben:
0,2127 g Kohlendioxyd,
0,0437 g Wasser.

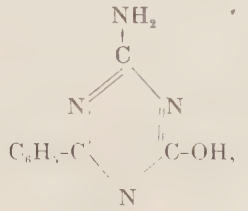
II. 0,1257 g Substanz gaben:
32,9 ccm Stickstoff bei 18° C. u. 753 mm Druck.

Für

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\rangle C_3N_3 = C_9H_8N_4O$$

berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C 57,4 %	C	57,34%	—
H 4,25 »	H	4,7 »	—
N 29,78 »	N	—	29,83%

Der Analyse zufolge liegt ein Körper von der Zusammensetzung des Benzoguanids,



vor. Die angegebenen Eigenschaften und die Entstehungsart der Verbindung entsprechen dieser Annahme. Es sei hier noch erwähnt, dass die Reaction nur unter gelindem Erwärmen verläuft. In der Kälte resultirt unzersetzte Base neben Natriumacetat.

Benzoguanamid.

Ein anderer Theil des gereinigten Benzoguanamins wurde mit überschüssiger concentrirter Kalilauge (1 : 2) am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis er unter starker Ammoniakentwickelung in Lösung gegangen war. Zur Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes wurde Essigsäure hinzugefügt; der ausfallende Körper wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Smp. der so gereinigten Substanz liegt über 300°. Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Daten:

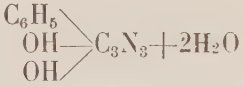
I. 0,1612 g Substanz gaben:

0,2838 g Kohlendioxyd,
0,0684 g Wasser.

II. 0,1515 g Substanz gaben:

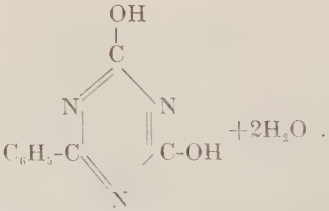
25,5 ccm Stickstoff bei 16°C. u. 755 mm Druck.

Für



berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.
C	48,—%	C	48,01%	—
H	4,88 »	H	4,71 »	—
N	18,66 »	N	—	19,4%

Die gefundenen Procentzahlen entsprechen am besten der Zusammensetzung eines wasserhaltigen Benzoguanamids,



Mehrere sorgfältig ausgeführte weitere Analysen dieser Verbindung ergaben übereinstimmende Zahlen. Der um 0,74% zu grosse Stickstoffgehalt veranlasste mich zur Darstellung und Analyse von Salzen des Körpers, der einen ausgeprägt sauren Charakter zeigt.

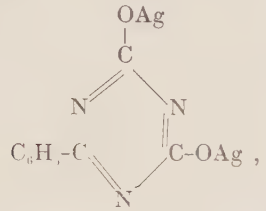
Silbersalz.

Das gereinigte Benzoguanamid wurde in ziemlich viel Ammoniak in der Wärme gelöst. Das klare Filtrat lieferte, mit Silbernitrat versetzt, einen weissen Niederschlag, der, getrocknet und vor Licht geschützt, einer Silberbestimmung unterworfen wurde.

0,2552 g Substanz gaben:
0,1370 g Silber.

Berechnet für $C_9H_5N_3O_2Ag_2$:	Gefunden:
Ag 53,60%	Ag 53,58%.

Demnach liegt das erwartete neutrale Silbersalz,



vor. Es ist in Ammoniakwasser unlöslich.

Cuprammoniumsalz.

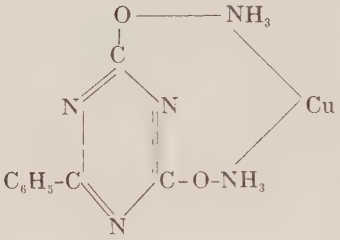
Ein aus der stark ammoniakalischen Lösung des Benzoguanamids nach Zusatz von Kupfervitriollösung in grossen Prismen auskrystallisirtes Cuprammoniumsalz wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,1866 g Substanz ergaben:
40,3 ccm Stickstoff bei 21°C. u. 756 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}N_5O_2Cu$:	Gefunden:
N 24,6%	N 24,4%.

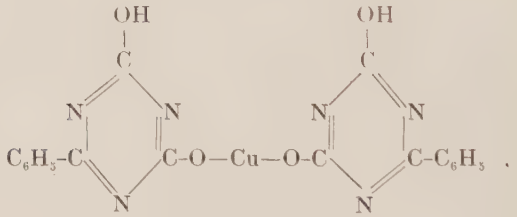
Die gefundenen Werthe stimmen auf ein Salz der Formel

I.



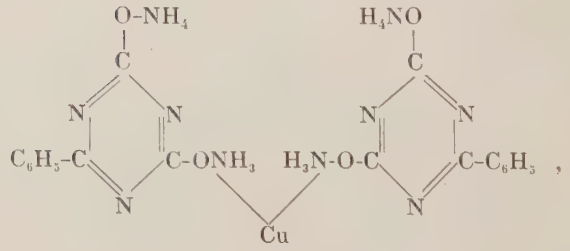
Der Kupfergehalt konnte nicht bestimmt werden, weil zu kleine Quantitäten des Salzes vorlagen und die Darstellung des Ausgangskörpers recht schwierig ist. Der Stickstoffgehalt zeigt jedoch, dass von den noch denkbaren Formeln für dieses Salz:

II.

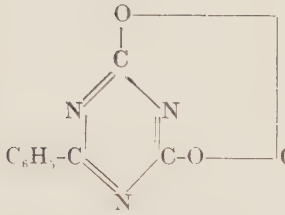


oder

III.



oder

IV. 

von welchen II 19,1% N, III 27,84% N und IV 16,8% N verlangt, die oben angegebene I die wahrscheinlichste ist.

Dichlorbenzoguanamid.

Das durch Behandlung des Benzoguanamins mit Kalilauge gewonnene Dioxyprodukt $C_3N_3{<}^{OH}_{OH}{>}C_6H_5$ wurde mit einem Überschuss von Phosphorpentachlorid in einem 145° heissen Oelbade so lange erwärmt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr abdestillirte. Die Reactionsmasse wurde mit wenig Wasser behandelt und mit Aether digerirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Körper, der, in absolutem Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden wurde. Diese Verbindung schmilzt bei 121°, ist in Ammoniak unlöslich, löslich aber in Salpetersäure. Die salpetersaure Lösung lässt nach Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber ausfallen. Bei der Stickstoffbestimmung des Dichlorids ergaben:

0,1053 g dieses Körpers
17,3 ccm Stickstoff bei 23° C. u. 760 mm Druck.

0,6636 g der Substanz gaben ferner
0,6354 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_5C_3N_3Cl_2$:		Gefunden:	
N	18,6 %	N	18,4%
Cl	31,11 »	Cl	31,3 ».

Das Dichlorid wurde mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und 4 Stunden auf 240° erhitzt. Es schied sich Chlorammonium aus, während nach dem Verdunsten des Alkohols Benzoguanamin hinterblieb, welches an seinem Smp. 225° und dem charakteristischen Platinsalze erkannt wurde.

Condensation des Guanidincarbonats mit Salicylsäure.

Salicyloguanamin.

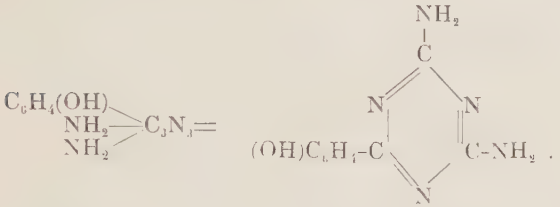
50 g Guanidincarbonat werden mit der 2 Molecülen entsprechenden Menge Salicylsäure neutralisirt und in einer Schale bis zur Trockne eingedampft. Das salicylsaure Guanidin krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln vom Smp. 260°. Es wird in einer Platinschale der Destillation unterworfen, wobei neben Ammoniak und Kohlendioxyd reichlich Phenol entweicht. Hat die Schmelze die Konsistenz eines dicken Breies angenommen, so lässt man sie erkalten und extrahiert sie am Rückflusskühler mit Aether. Ein Theil der Gesammtmasse geht dabei in Lösung und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als weisser Rückstand, während die Hauptmenge in Aether unlöslich ist. Das ätherlösliche Product wurde in siedendem verdünnten Alkohol

gelöst, aus dem es sich beim Erkalten als amorpher Körper ausschied. Er schmolz bei 260° und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,0948 g Substanz ergaben
0,1845 g Kohlendioxyd.
0,0420 g Wasser.

II. 0,0775 g Substanz ergaben
22,2 ccm Stickstoff bei 11° C. u. 767 mm Druck.

Dieses entspricht der Zusammensetzung des Salicyloguanamins,



Berechnet für $C_9H_9N_5O$:		Gefunden:		
			I.	II.
C	53,2 %	C	53,05 %	—
H	4,43 »	H	4,8 »	—
N	34,48 »	N	—	34,45 %

Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Kalilauge, nicht aber in Ammoniak und Natriumcarbonatlösung, zeigt also, wie zu erwarten, den Charakter einer Base und eines Phenols; sie liefert schön krystallisirende Salze.

Das Salicyloguanamin ist entstanden nach der Gleichung:

$$3(C_6H_4(OH)COOHCN_3H_5)=C_6H_4(OH)(NH_2)_2C_3N_3+2C_6H_4(OH)COOH+CO_2+4NH_3.$$

Salze des Salicyloguanamins.

Platindoppelsalz.

Das aus der salzsauren Lösung des Salicyloguanamins mit Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser mit 6 Molekülen Krystall-Wasser in schönen, gelben Nadeln.

0,2500 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben 0,0504 g Platin.

Für $C_{18}\ H_{20}\ O_2\ N_{10}\ Pt\ Cl_6 + 6H_2O =$

$$= \left\{ \begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} C_3N_3 \Big\}_2 \quad PtCl_4 2HCl + 6H_2O$$

berechnet :	Gefunden :
Pt 20,29 %	Pt 20,16 %

Auch hier verhinderte die Zersetzlichkeit des Salzes bei höherer Temperatur die direkte Krystallwasser-Bestimmung.

Bichromat.

Das in schönen, orange-rothen Prismen aus einer schwefelsauren Salicyloguanamin-Lösung nach Zusatz von Kaliumbichromat krystallisirende doppeltchromsaure Salz nimmt schon beim längeren Stehen im Exsiccator oder bei 100° eine dunkelbraune Färbung an. Deswegen wurde zur Chrombestimmung eine auf einem Thonteller abgepresste und nur 24 Stunden im Exsiccator getrocknete Probe verwendet :

0,078 g Substanz gaben
0,0165 g Chromoxyd.

Für $C_{18}\ H_{20}\ N_{10}\ Cr_2\ O_9 + 6H_2O$

$$= \left\{ \begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} C_3N_3 \Big\}_2 \quad H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$$

berechnet:	Gefunden:
Cr 14,2 %	Cr 14,1 %

Der in Aether unlösliche Theil der Guanidinsalicylatschmelze wurde nun mit viel heissem Wasser ausgezogen. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich ein Körper aus, der über 300° schmolz. Seine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,0999 g Substanz gaben
0,1306 g Kohlendioxyd
0,0518 g Wasser.

II. 0,0914 g Substanz gaben
32,6 ccm Stickstoff bei 13° u 760 mm Druck.

Gefunden:	
C	35,63 %
H	5,7 »
N	42,01 »

Eine wahrscheinliche Formel für die analysirte Verbindung lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten.

Die von einem anderen Ansatz herrührende Schmelze hinterliess nur Spuren eines hoch schmelzenden Körpers, während die Hauptmenge des mit Wasser ausgezogenen Rohproduktes schon bei 157° schmolz und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische violette Salicylsäurefärbung zeigte. Der in Wasser unlösliche

Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumcarbonat ausgefällt und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation und Digeriren mit heissem Wasser einer Analyse unterworfen:

I. 0,1449 g Substanz gaben
0,1630 g Kohlendioxyd
0,0820 g Wasser.

II. 0,0973 g Substanz gaben
36,3 ccm Stickstoff bei 23° u. 756 mm Druck.

Auch diese Zahlen lassen sich nicht in befriedigender Weise deuten.

Jedenfalls unterliegt auch das Salicyloguanamin bei der für seine Darstellung relativ günstigsten Temperatur in umfangreichem Masse einer Zersetzung.

Condensation des Guanidincarbonats mit Phenylessigsäure.

Phenylacetoguanamin.

25 g Guanidincarbonat werden mit 38 g Phenylessigsäure neutralisirt und in einer Porzellanschale bis zur Trockene eingedampft. Das phenylessigsaure Guanidin wird in einem Kölbchen bei 250° der Destillation unterworfen, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Hat der Inhalt des Kölbchens die Konsistenz eines dicken Breies angenommen, so lässt man die Schmelze erkalten, pulverisirt sie fein und zieht sie mit heissem verdünnten Alkohol aus. Die Hauptmenge ist darin unlöslich. Aus der bis auf die Hälfte eingedampften alkoholischen Lösung schieden sich nach kurzem Stehen 2,4 g einer neuen Substanz aus, die zuerst mit heisser Sodalösung

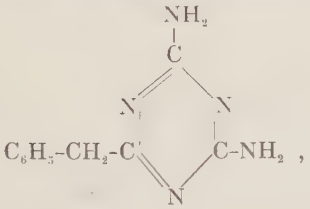
digerirt und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurde die Verbindung in farblosen, zugespitzten, mikroskopischen Prismen vom Smp. 233° erhalten, die bei der Elementaranalyse folgende Resultate lieferten :

I. 0,1318 g Substanz gaben :
0,2884 g Kohlendioxyd und
0,0667 g Wasser.

II. 0,1104 g Substanz gaben :
36,3 ccm Stickstoff bei 20° u. 703 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5$:		Gefunden : I.	II.
C 59,7 %	C	59,63 %	—
H 5,4 »	H	5,61 »	—
N 34,8 »	N	—	35,1 %

In Analogie mit den Reaktionsprodukten aus Benzoësäure resp. Salicylsäure und Guanidincarbonat ist der vorliegende Körper als Phenylacetoguanamin,



zu betrachten.

Gleich den oben beschriebenen Guanaminen besitzt das Phenylacetoguanamin einen ausgeprägt basischen Charakter, da es sich in verdünnten Säuren leicht löst. In schwächeren Alkalilösungen ist es gar nicht und in concentrirter Kalilauge nur unter Zersetzung schwer löslich.

Die Eigenschaft, ein charakteristiches und schön krystallisirendes Platindoppelsalz oder Bichromat zu bilden, kommt diesem Körper nicht zu.

Das Verhalten gegen Natriumnitrit und concentrirte Kalilauge ist in diesem Falle abweichend von dem des näher untersuchten Benzoguanamins.

Derivate des Phenylacetoguanamins.

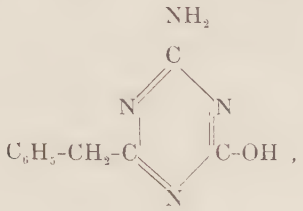
Die Versuche, das Phenylacetoguanamid nach der früher beschriebenen Methode, also durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in Eisessig gelöstes Phenylacetoguanamin darzustellen, waren vergeblich. Ebenso indifferent verhält sich das Phenylacetoguanamin gegen gasförmige salpetrige Säure.

Der Erfolg war kein anderer, als das Phenylacetoguanamin statt in Eisessig in concentrirter Schwefelsäure gelöst wurde. Bei allen diesen Versuchen habe ich das unveränderte Phenylacetoguanamin zurück bekommen.

Phenylacetoguanid.

Erwärmt man das Phenylacetoguanamin mit concentrirter Kalilauge (1:2) in einem Rundkolben am Rückflusskühler längere Zeit, so beobachtet man eine Ammoniakentwickelung. Nach ungefähr 8 Stunden langem Kochen geht der Körper in Lösung, und die kalte, klare Flüssigkeit scheidet beim Neutralisiren mit Essigsäure einen Niederschlag aus, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schönen Nadeln erscheint, die über 300° schmelzen.

Ihr Stickstoffgehalt deutet darauf hin, dass sie aus Phenylacetoguanid,



bestehen.

0,0547 g Substanz gaben:

14 ccm Stickstoff bei 18° u. 715 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O$:	Gefunden:
N 27,72 %	N 27,87 %

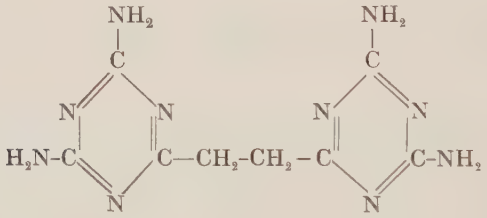
Dieser Körper löst sich ebensogut in verdünnten Säuren, wie auch in Alkalien, verhält sich also gleichzeitig wie eine Base und eine Säure.

Schliesslich sei noch einiger Experimente gedacht, die nicht den gewünschten Erfolg hatten.

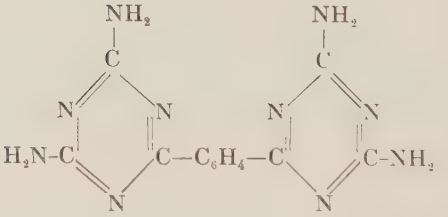
Bei dem Versuche, ein Guanaminderivat aus Zimmtsäure und Guanidincarbonat darzustellen, wurde ein gelb-braunes Harz erhalten, das sich auf keine Weise reinigen liess.

Ebensowenig gelang es, zweibasische Säuren, wie die Bernsteinsäure $\begin{matrix}CH_2—COOH\\|\\CH_2—COOH\end{matrix}$, und die o-Phtalsäure,

$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, mit Guanidin zu condensiren. In beiden Fällen habe ich nur die entsprechenden Imide: Succinimid, $\begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix} > NH$, und Phtalimid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$, statt der erwarteten Diguanamine:



und



erhalten.

II. THEIL.

Ueber die Einwirkung

von

o-Aldehydsäuren

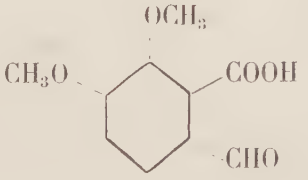
auf

m- und p-Phenylendiamin.

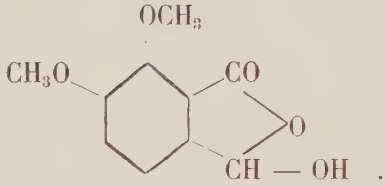
Gelegentlich einer Untersuchung der Opiansäure kochte C. Liebermann[1]) im Jahre 1886 ein Gemisch der Säure mit Anilin in eisessigsaurer Lösung und erhielt dabei eine Verbindung, die Anilidoopiansäure, welche auffallender Weise in der Kälte weder in verdünntem Ammoniakwasser, noch in verdünnter Sodalösung, noch in sehr verdünnten Alkalilaugen löslich war. Aus diesem Verhalten schloss Liebermann damals zuerst auf eine Tautomerie der o-Aldehydsäure, eine Annahme, die durch spätere Versuche vielfach bestätigt wurde.

Die Opiansäure z. B. vermag nicht nur nach der ihr bis dahin zugeschriebenen Formel I zu reagieren, sondern auch in der tautomeren Form, als exo-Oxyphenylphtalid II:

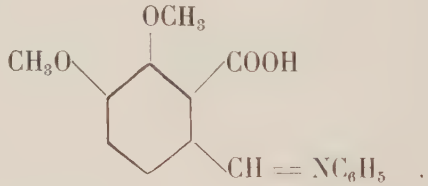
I.

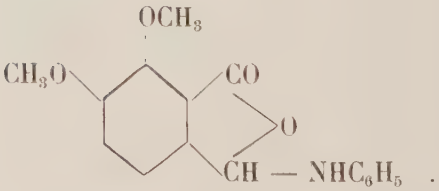


[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **19**, 2284.

II. 

Die Anilidoopiansäure kann nicht das erwartete Derivat III der normalen Opiansäureform sein, weil dasselbe in Alkalien löslich sein müsste, sondern besitzt offenbar die Formel IV, welche sich von der tautomeren Form II ableitet:

III. 

IV. 

Abgesehen von vereinzelten Versuchen[1]), in welchen

[1]) z. B. Racine, Liebig's Ann. **239**, 89; Bistrzycki Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 2522; **24**, 2351, Anmerkung; Allendorff Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 2351.

man primäre Amine auf o-Aldehydsäuren einwirken liess, wurde diese Reaction nicht weiter untersucht, bis im Jahre 1896 C. Liebermann abermals darauf zurückkam und sie nun in einer Reihe von Abhandlungen [1]) einem sehr eingehenden Studium unterwarf. Er stellte dabei fest, dass die Verbindungen von o-Aldehydsäuren mit aromatischen Aminen sich schon in der Kälte beim einfachen Vermischen alkoholischer Lösungen in kürzester Zeit und mit fast quantitativer Ausbeute bilden. Als Amine sind primäre und secundäre Basen mittlerer Alkalinität verwendbar; sehr starke Basen, wie Piperidin, und sehr schwache Basen, wie Diphenylamin, ebenso tertiäre Amine, wie Chinolin, liefern die Reaction nicht.

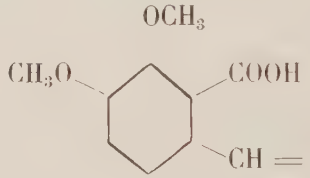
Die entstehenden Condensationsprodukte erwiesen sich, gleich der Anilidoopiansäure, in kalter verdünnter Sodalösung anfänglich unlöslich. Die Verbindungen mit primären Basen bleiben indessen darin nicht dauernd ungelöst, sondern gehen zumeist bei ungefähr 15 Minuten langem Schütteln mit kalter 1%iger Sodalösung wenigstens der grössten Hauptmenge nach in Lösung. »Bald nach der Lösung beginnt durch den Sodaüberschuss auch schon der theilweise Zerfall in Basen und Säure. Filtrirt man gleich nach erfolgter Lösung, so fällt auf Essigsäurezusatz zum Filtrat eine Säure aus, welche..... sich in feuchtem Zustand fast augenblicklich in kalter 1%iger Sodalösung löst. Nach dem Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur,

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **29**, 174 und 2030; **30**, 691 (vergl. auch Glogauer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **29**, 2036).

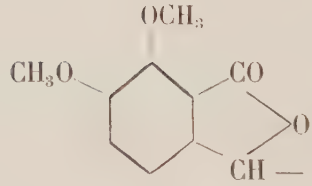
zeigt sie aber bald, schnell beim Trocknen auf höhere Temperatur, das frühere Verhalten« (Liebermann).

Für die Condensationsprodukte aus o-Aldehydsäuren und Monaminen kommen drei Constitutionsformeln in Frage; nämlich entweder das Schema V, in welchem sie als Verbindungen vom Typus des Benzilidenanilins erscheinen, oder VI, das, gleich der Anilidoopiansäure, der desmotropen Aldehydsäureform entspricht, schliesslich auch VII, welches ein normales alphylirtes Aldehydsäureamid vorstellt:

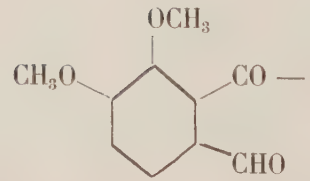
V.



VI.

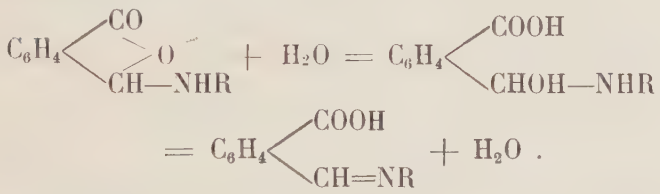


VII.



Gegen die Formel V spricht der Umstand, dass die Verbindungen in kalter verdünnter Sodalösung anfänglich unlöslich sind, ferner die Erwägung, dass

secundäre Basen keine Verbindungen dieser Formel geben könnten, während thatsächlich auch secundäre Basen in Reaction treten. Die Formel VI erklärt die Bildungsweise auch aus secundären Aminen und das Verhalten der Produkte in sehr befriedigender Weise; sie lässt es auch verständlich erscheinen, dass die Verbindungen beim längeren Schütteln mit Sodalösung zumeist in Lösung gehen, was man durch eine intermediäre Aufnahme und Wiederabspaltung von Wasser erklären kann:

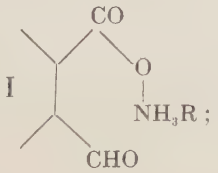


Indem hierbei eine Säure des Schemas V gebildet wird, tritt Salzbildung und Lösung ein.

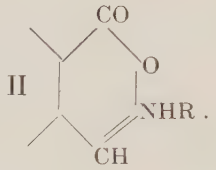
Dieses Verhalten — die allmähliche Auflösung der Verbindungen in kalter Sodalösung — spricht gegen die Annahme der Formel VII so dass allein die Formel VI in Frage kommt.

C. Liebermann hält ausser der eben gegebenen Erklärung, welche sich auf die Tautomerisirbarkeit der Aldehydsäuren stützt, noch eine andere Vorstellung für möglich:

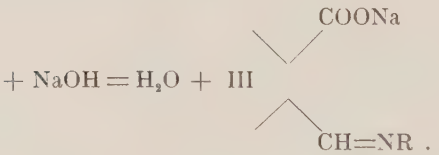
»Die Aldehydsäure«, meint er, »wirkt zuerst salzbildend:



gleich darauf erfolgt zwischen den o-Substituenten unter Wasseraustritt der Zusammenschluss zu einem sechsgliedrigen Ringe:



Schwache Alkalien (Soda, Ammoniak) können den Ring zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff öffnen, nach der Gleichung:

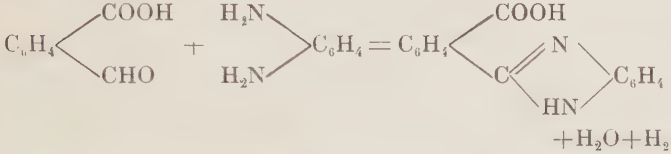


Danach können primäre und secundäre Basen noch die Form II erleiden, die secundären Basen aber nicht in die Form III übergehen, was auch mit dem beobachteten Verhalten stimmt. Jenachdem nun primäre Basen den Übergang von II zu III leichter oder schwerer erleiden, würde man sie, nach dem landläufigen Begriff der Tautomerie, der einen oder der anderen tautomeren Form zuzählen».

Bemerkenswert ist, dass nach Glogauer (a. a. O.) die Condensationsprodukte primärer Basen mit Phtalaldehydsäure im allgemeinen in Sodalösung leichter, resp. schneller löslich sind, als die Opiansäurederivate, weshalb anzunehmen ist, dass die Phtalaldehydsäure mit den primären Aminen in beiden tautomeren Formen

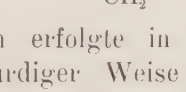
reagirt, und dass die von der normalen Form sich ableitenden sodalöslichen Derivate meist überwiegen.

Von Diaminen hat man bisher nur die o-Verbindungen auf o-Aldehydsäuren einwirken lassen. Bistrzycki [1]) hat gezeigt, dass dabei Amidincarbonsäuren erhalten werden, deren Bildung z. B. aus Phtalaldehydsäure und o-Phenylendiamin folgende Gleichung veranschaulicht:



$$+H_2O+H_2.$$

Der frei werdende Wasserstoff entweicht nicht als solcher, sondern reducirt ein zweites Molekül Phtalaldehydsäure zum Anhydrid der zugehörigen Alkoholsäure, dem Phtalid,



Die Reaction erfolgte in heisser alkoholischer Lösung; merkwürdiger Weise erhielt Bistrzycki nicht die gleichen Verbindungen, als er auf Opiansäure ein Gemisch von salzsaurem o-Diamin und Natriumacetat in kochender wässriger Lösung einwirken liess. Die Natur des auf letztere Art gewonnenen Reactionsproduktes ist noch nicht aufgeklärt.

Um die Kenntniss der Reactionsverhältnisse zwischen o-Aldehydsäure und aromatischen Diaminen zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof.

---

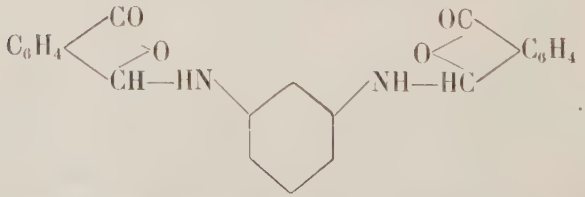
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., **23**, 1042, **24**, 627.

A. Bistrzycki auch die bisher in dieser Richtung nicht studierten m- und p-Diamine auf Phtalaldehydsäure und Opiansäure einwirken lassen. Es haben sich dabei Unterschiede im Verhalten der m- und p-Diamine ergeben.

Die Versuche mit den Diaminen konnten nicht ganz analog den Versuchen mit Monaminen angestellt werden. Während C. Liebermann im letzteren Falle kalte oder in gelinder Wärme gesättigte alkoholische Lösungen der Componenten mischte, wurde die Reaction mit den Diaminen in der Art ausgeführt, dass zu einer Lösung der Aldehydsäure in Alkohol eine klare, heisse, concentrirte, wässrige Lösung von salzsaurem Diamin, gemischt mit der äquivalenten Menge Natriumacetat hinzugesetzt und aufgekocht wurde.

Die Anwendung von Diaminbasen wurde aus dem Grunde unterlassen, weil dieselben bekanntlich nicht leicht in so reinem Zustande zu erhalten sind, wie ihre Chlorhydrate, und weil auf die Anwendung ganz reiner Materialien besonderes Gewicht gelegt werden musste, da die Reactionsprodukte sich meist nicht umkrystallisiren liessen, sondern direkt analysirt werden mussten.

Diphtalyl-m-Phenylendiamin,



Eine filtrirte, heisse Lösung von 3 g Phtalaldehydsäure (2 Mol.) in 70 ccm 93 % igem Alkohol wurde mit

einer gleichfalls heissen Lösung von 1,8 g m-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) und 2,7 g krystallisirtem Natriumacetat (2 Mol.) in 12 ccm heissem Wasser versetzt und aufgekocht. Nach kurzem Stehen des Gemisches scheidet sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nur mit sehr erheblichem Substanzverlust aus heissem Eisessig umkrystallisiren lässt.

Zur Analyse I wurde ein Teil des Niederschlages sehr sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet, während zur Analyse II eine Substanzprobe verwendet wurde, die, aus Eisessig umkrystallisirt, in bei 234° schmelzenden gelblichen Nadeln erhalten worden war.

I. 0,2029 g Substanz gaben
0,5261 g Kohlendioxyd
0,0831 g Wasser.

II. 0,1631 g Substanz gaben
11,2 ccm Stickstoff bei 18° u. 710 mm Druck.

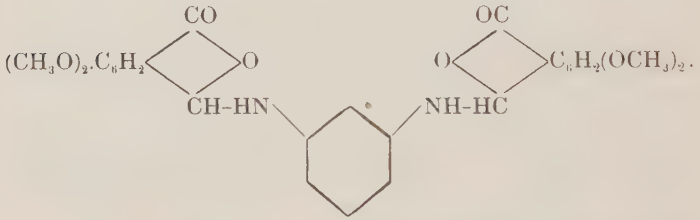
Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden: I.	II.
C	70,97 %	C 70,71 %	—
H	4,3 »	H 4,53 »	—
N	7,52 »	N —	7,38 %

Der Analyse zufolge ist die vorliegende Verbindung aus 2 Mol. des Diamins und 1 Mol. Phtalaldehydsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden.

In noch feuchtem Zustande (vor dem Umkrystallisiren) ist die Substanz in kalter, verdünnter Sodalösung selbst in kalter, sehr verdünnter Kalilauge unlöslich, wonach sich der Körper zweifellos von der desmotropen

Form der Phtalaldehydsäure ableitet und die in der Ueberschrift gegebene Formel besitzt. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung geht er grösstentheils in Lösung; auch mässig verdünnte, kalte Salzsäure löst ihn, während er selbst von warmer Essigsäure nicht aufgenommen wird.

Diopianyl-m-Phenylendiamin,



Ganz analog der eben beschriebenen Verbindung wurde das entsprechende Diopianylderivat erhalten unter Verwendung von 4,2 g Opiansäure, gelöst in 40 ccm 93 %igem Alkohol, 1,8 g m-Phenylendiaminchlorhydrat und 2,7 g krystallisirtem Natriumacetat, letztere beide zusammen gelöst in 15 ccm heissem Wasser.

Auch hier scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit alsbald ein gelblicher Körper aus, der, mit Wasser, absolutem Alkohol und Aether gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet, zur Analyse direkt verwendet werden musste, da er sich noch weniger umkrystallisiren liess, als der vorhin besprochene Körper. Er schmolz bei 248°.[1])

I. 0,2044 g Substanz gaben
0,4750 g Kohlendioxyd
0,0971 g Wasser.

[1]) Bei dieser und den später beschriebenen nicht umkrystallisirbaren Verbindungen können die Schmelzpunktsangaben nicht als absolut sicher gelten.

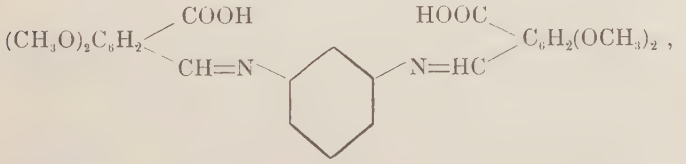
II. 0,2037 g Substanz gaben
11 ccm Stickstoff bei 18° u. 711 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_8N_2$:		Gefunden : I.	II.
C	63,41 %	C 63,36 %	—
H	4,88 »	H 5,28 »	—
N	5,69 »	N —	5,82 %

Die vorliegende Verbindung ist, wie die Analyse lehrt, dem Phtalaldehydsäurederivat analog zusammengesetzt: sie gleicht ihm auch vollkommen im Verhalten gegen chemische Lösungsmittel (Soda, Kalilauge, Salzsäure), weshalb ihr die analoge Formel zuzuschreiben und sie als Diopianyl-m-Phenylendiamin zu bezeichnen ist.

Wesentlich anders verläuft die Reaction zwischen Opiansäure und dem m-Phenylendiamin, wenn man sie unter sonst gleichen Bedingungen in der Kälte vor sich gehen lässt. Der dabei erhaltene Niederschlag ist farblos, schmilzt schon bei 210° und ist in kalter verdünnter Sodalösung momentan löslich.

Allem Anscheine nach stellt er die dem obigen Diopianylderivat isomere Opian-m-Phenylendiaminsäure,



vor.

Jedoch ergaben zwei Stickstoffbestimmungen in der bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrockneten Substanz einen etwas höheren Stickstoffgehalt, als der obigen Formel entspricht, sodass die erhaltene Verbindung jedenfalls als (vielleicht durch etwas Diaminbase) verunreinigt zu betrachten ist. Eine Reinigung des Körpers durch Umkrystallisiren war bei seiner Schwerlöslichkeit ausgeschlossen.

I. 0,2082 g Substanz gaben
12,5 ccm Stickstoff bei 16° u. 709 mm Druck.

II. 0,2090 g Substanz gaben
12,5 ccm Stickstoff bei 17° u. 717 mm Druck.

Gefunden :

	I.	II.
N	6,52 %	6,54 %

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_8N_2$:

N 5,69 %

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als man nur ein Mol. Opiansäure auf je 1 Mol. m-Phenylendiamin und Natriumacetat in der Kälte einwirken liess.

Dibenzal-p-Phenylendiamindicarbonsäure,

Ersetzt man in dem Reactionsgemisch, welches zum Diphtalyl-m-Phenylendiamin geführt hatte, das m-Phenylendiaminchlorhydrat durch die gleiche Menge des p-Isomeren, so erhält man in im übrigen ganz gleicher Weise einen weissen Niederschlag, der, ebenso wie

früher ausgewaschen und getrocknet, bei 266° unter Zersetzung schmolz.

Den Analysen nach ist er mit der entsprechenden m-Verbindung gleich zusammengesetzt:

I. 0,2031 g Substanz gaben
0,5269 g Kohlendioxyd
0,0807 g Wasser.

II. 0,2032 g Substanz gaben
14,6 ccm Stickstoff bei 20° u. 712 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden: I.	II.
C 70,97 %	C	70,75 %	—
H 4,3 »	H	4,41 »	—
N 7,52 »	N	—	7,73 %

Ein wesentlicher Unterschied des vorliegenden p-Phenylendiaminderivates gegenüber dem m-Isomeren besteht aber darin, dass ersteres in verdünnter, kalter Sodalösung, wie auch in verdünnter, kalter Kalilauge sofort leicht löslich ist. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von Essigsäure ein gelber Niederschlag wieder ausgefällt.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass hier ein Derivat der normalen Phtalaldehydsäureform mit unveränderter Carboxylgruppe vorliegt, wie es die Formel der Ueberschrift angiebt. Verdünnte, kalte Essigsäure oder Salzsäure lösen den Körper nicht auf.

Diopian-p-Phenylendiamindicarbonsäure,

Das der vorstehend beschriebenen Phtalaldehyd-

verbindung analoge Opiansäurederivat wurde in gleicher Weise wie jene als gelblicher, körniger Niederschlag erhalten, welcher von 256° an sich stark bräunte und bei 288° unter Zersetzung schmolz. Auch er ist im feuchten Zustande in verdünnter, kalter Sodalösung löslich, wenn auch nicht ganz so leicht, wie die Phtalaldehydsäure-Verbindung, und daraus mit Essigsäure unverändert wieder ausfällbar, unlöslich dagegen in verdünnter Salzsäure und Essigsäure.

Dieses Verhalten und die Analysen rechtfertigen die dem Körper oben zuertheilte Formel.

I. 0,2080 g Substanz gaben
0,4834 g Kohlendioxyd,
0,0930 g Wasser.

II. 0,2068 g Substanz gaben
11,2 ccm Stickstoff bei 19° u. 713 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_8N_2$:		Gefunden: I.	II.
C	63,41%	C 63,38%	—
H	4,88 »	H 4,97 »	—
N	5,69 »	N —	5,83%

Die vorstehend beschriebenen Versuche sollten nur als orientierende gelten. Sie sind nach verschiedenen Richtungen hin noch der Ergänzungen bedürftig; immerhin haben sie schon die interessante Thatsache festgestellt, dass die o-Aldehydsäuren auf m-Diamine in ihrer desmotropen Form, auf p-Diamine in ihrer normalen Form wirken, wenn heisse alkoholische Lösungen zur Verwendung kommen.

Der erste Theil der vorliegenden Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. von Meyer in den Hauptzügen im organisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgearbeitet und im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz beendet.

Der zweite Theil wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz auf Vorschlag des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. E. von Meyer und Dr. A. Bistrzycki für das mir stets erwiesene Wohlwollen, für ihre werthvollen Rathschläge und vielseitige Unterstützung meinen lebhaftesten Dank auszusprechen.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Leon Józef Kazimierz Elżanowski, wurde am 11. April 1872 zu Warschau als Sohn des Beamten Józef Elżanowski und seiner Ehefrau Wiktorja, geb. Dembowska, geboren.

Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich im Realgymnasium zu Warschau, das ich im Jahre 1890 mit dem Reifezeugniss verliess.

Im Oktober 1891 begab ich mich nach Dresden, wo ich an der Königlichen Technischen Hochschule als Studirender der chemischen Abtheilung immatrikulirt wurde. Ich bestand dort im Oktober 1893 die Diplom-Vorprüfung als technischer Chemiker und verblieb an der Hochschule, bis ich mich im Oktober 1897 nach Freiburg in der Schweiz wandte. An der dortigen Universität studierte ich noch zwei Semester lang. Ich hörte die Vorlesungen und besuchte die praktischen Uebungen bei den folgenden Herren Professoren :

in Dresden : H. Fischer, Fuhrmann, Geinitz, Hartig, Hempel, Kalkowsky, v. Meyer, Möhlau, Schmitt, Toepler.

in Freiburg : Bistrzycki, de Girard, v. Kowalski.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.